

541, 296

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日:

2004年7月15日 (15.07.2004)

PCT

(10) 国际公布号:

WO 2004/059752 A1

(51) 国际分类⁷: H01L 39/00

中国北京市金融大街27号投资广场A座10层, Beijing 100032 (CN)。

(21) 国际申请号: PCT/CN2003/000594

(22) 国际申请日: 2003年7月24日 (24.07.2003)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权: 02159935.1 2002年12月30日 (30.12.2002) CN

(71) 申请人(对除美国以外的所有指定国): 清华大学 (TSINGHUA UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国北京市海淀区清华大学应用超导研究中心, Beijing 100084 (CN)。

(72) 发明人: 及

(75) 发明人/申请人(仅对美国): 韩征和(HAN, Zhenghe) [CN/CN]; 王三胜(WANG, Sansheng) [CN/CN]; 吴锴(WU, Kai) [CN/CN]; 刘梦林(LIU, Menglin) [CN/CN]; 中国北京市 海淀区清华大学应用超导研究中心, Beijing 100084 (CN)。

(81) 指定国(国家): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(84) 指定国(地区): ARIPO专利(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚专利(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲专利(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, PL, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI专利(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

本国际公布:
— 包括国际检索报告。

(74) 代理人: 永新专利商标代理有限公司北京办事处(NTD PATENT & TRADEMARK AGENCY LTD., BEIJING OFFICE);

所引用双字母代码和其它缩写符号, 请参考刊登在每期 PCT公报期起始的“代码及缩写符号简要说明”。

(54) Title: A SURFACE IMPROVEMENT METHOD IN FABRICATING HIGH TEMPERATURE SUPERCONDUCTOR DEVICES

(54) 发明名称: 制作高温超导器件的表面改性方法

(57) Abstract: A method of surface improvement in fabricating High Temperature Superconductor devices, characterized in that bombarding the preformed material surface with an particle beam having energy, to increase the smoothness of material surface and change the structure organization or internal defect of the processed material wherein the energy of this particle beam having energy is in the range of 5ev to 50000ev, and the angle of incidence is in the range of 5 degree to 85 degree. In some cases, in order to achieve the desired superconductivity, the bombarded sample should also be annealed, and the anneal temperature is in the range of 100°C to 1500°C. The present invention can improve the surface smoothness of the processed material, reduce the surface defect, change the structure organization of the material, and thereby improve the superconductivity of the whole device. The bombarded material comprises a substrate, a transition layer, and a superconducting layer and any combination of them during the process of the fabrication of the superconductor devices.

(57) 摘要

一种制作高温超导器件的表面改性方法, 其特征在于: 采用载能粒子束轰击预先形成的材料表面, 用于增加材料表面的平整度, 改变被加工材料的组织结构或内部缺陷, 其中该载能粒子束能量在 5-50000eV, 入射角在 5-85 度。有时, 为得到所需的超导性能, 还要对轰击后的样品退火, 退火温度在 (100-1500) °C 之间。本发明可提高被加工材料表面的平整度, 减少表面缺陷, 改变材料的组织结构, 从而提高整个器件的超导性能。被轰击的材料包括在超导器件制作过程中的基底、过渡层、超导层以及它们的任意组合。

WO 2004/059752 A1

制作高温超导器件的表面改性方法

技术领域

制作高温超导器件的表面改性方法，涉及高温超导器件的制作方法，尤其
5 涉及一种最终可提高器件超导性能的载能粒子束表面改性方法。

背景技术

高温超导器件发展至今已取得了令人瞩目的成果。现在，以铜氧化物粉末装
管技术(OPIT)为特征的铋(Bi)系统线材已经成功实现了产业化，千米级线材可以
在世界范围内从几个公司方便得到。这种技术是先把材料压制成型，然后在高
10 温下烧结、生长，但最终产品的表面常常比较粗糙，还可能存在孔洞、空隙和
裂纹等缺陷，从而降低其超导性能。

与此同时，具有良好高场性能的 YBCO 高温超导覆膜导体研究也取得了重要
成就。采用真空技术生长在单晶基底上的高温超导覆膜导体已经获得了有限的
电子学应用，如高温超导滤波器制作。然而，采用的单晶基底却并不适合于大
15 规模的导体应用领域，如电力传输、磁能存储、电动机等等，为此通常采用金
属基底。由于金属基底通常不具有和单晶基底一样满足超导膜外延生长所要求
的双轴取向度，在超导薄膜外延生长前，通常在金属基底上预先生成一层或多
层中间过渡层，以便建立起适合超导膜外延生长的双轴织构和阻止金属基底原
子向超导膜的扩散（会损害超导膜的性能）。这样高温超导器件中的高温超导薄
20 膜通常是一种多层结构，其中包括基底、中间过渡层（阻挡层）和高温超导膜
本身。

影响高温超导薄膜超导性能的首先是超导膜本身的质量，其中包括膜的平

整度、外延取向、缺陷分布及晶界性质，并且随着膜厚度的增加，超导膜的表面变粗糙，取向发生改变，从而影响后续膜或多层膜的生长；其次是基底和阻挡层的质量，由于高温超导膜的织构通常是通过基底和阻挡层“传递”形成，所以提高基底和阻挡层的平整度和织构有利于改善整个高温超导薄膜的超导性能。另外一种可能的方案是外延超导膜的织构由阻挡层来提供，而不管基底的织构和表面状况，显然，此时阻挡层的织构和表面质量变得尤为重要。因此，在制备高温超导器件的过程中控制材料表面的平整度和组织结构对制成高质量的高温超导器件具有非常关键的作用。

目前，制备 YBCO 高温超导材料的工艺有很多，主要分为两大类：一类是真空工艺，主要有离子束辅助沉积法（IBAD）、轧制辅助双轴织构法（RABiTS）、修饰偏正喷溅法（MBS）、倾斜基底沉积法（ISD）、脉冲激光沉积法（PLD）、溅射法、电子束蒸发法（e-beam evaporation）和金属有机化学气相沉积法（MOCVD）等；已经提出了几种方案用于促进在不能提供外延模板（template）的衬底上双轴取向晶体的生长。一种方案是倾斜基底沉积法（ISD）。这种方法不需要织构的基底，通过调整基底与气相源轴线的倾角，获得双轴取向的缓冲层生长。但为了获得要求的双轴取向度，需要沉积一层厚膜（对于 YSZ，大约 $1\mu\text{m}$ ）。另外一种在柔性金属基带上制备超导带的方法是离子束辅助沉积法（IBAD）。IBAD 工艺在薄膜沉积的同时，采用一束倾斜的离子束对沉积膜进行轰击，从而获得双轴取向的阻挡层。这个工艺的优点是几乎可以在任何基底上形成要求的双轴取向阻挡层。但与此同时，与 ISD 一样，为了获得要求的双轴取向度，也需要沉积厚的薄膜。但 IBAD 工艺的低沉积速率，使得这种技术不适合于实际的工业应用。另外一种方法是轧制辅助双轴织构法（RABiTS）。这种工艺采用金属轧制

和热退火技术直接在金属基带上诱发双轴取向，但热处理过程中一般需要较高的温度（对于 Ni，是 900-1200℃）和较长的处理时间（对于 Ni，可长达 10 小时），而且热处理结束后，金属的表面都比较粗糙，需要额外的电化学抛光处理，这些对于实际的应用都形成了困难。

5 总体来说，真空方法的优点是形成的材料具有较好的平整度和织构，缺陷少，临界电流密度 J_c 高，其缺点是生产成本较高，生产效率较低，这样就难以实现大规模的导体应用，如电力传输、磁能存储、电动机等。

另一类是非真空工艺。制备高温超导覆膜导体的非真空方法一般包括溶胶凝胶法 (sol-gel)、气溶胶/喷雾热分解法 (Aerosols/spray pyrolysis)、金属有机物沉积法 (MOD)、电泳法 (electrophoresis)、液相外延法和丝网印刷法等。与真空方法的高生产成本、低生产效率相比，非真空工艺的特点是容易操作、生产周期短、成本低廉，更加适合于大规模工业化生产。

下面简要介绍几种非真空方法：

(1) 溶胶-凝胶法

15 美国专利 (US6, 235, 402) 等提出溶胶-凝胶法，它是采用浸蘸涂覆工艺使溶解了预制粉的溶液形成薄膜，然后进行烘干和热处理，其典型的工艺流程如下：

①sol 的制备——先驱母料(一般为硝酸盐、醇盐、乙酸盐等)的溶解；

②gel 的制备——蒸发溶液去除大部分溶剂，再溶解形成 gel；

③浸涂 (dip coating) 或旋涂 (spin coating)；

20 ④加热分解、氧化以形成所需的膜。

溶胶凝胶工艺成本低廉、快速高效，并且杂质含量少、成分均匀、制备温度低，能够适合大规模生产，是一种简单的制备工艺。但凝胶热处理过程中易

产生沉积，所制备的薄膜表面较粗糙，存在孔洞、裂纹以及第二相等缺陷。目前利用此法制备的高温超导膜的承载电流还不能满足工业应用的要求。

(2) 气溶胶/喷雾热分解法

美国专利 (US6, 261, 704) 提出气溶胶/喷雾热分解法，该法的基本工艺是
5 先将铜酸盐类（一般为硝酸盐、醇盐、乙酸盐等）按比例溶解于硝酸水溶液中，
然后将它制成气溶胶，用喷雾装置将该气溶胶喷到已加热到一定温度的衬底上
(Ni、Al、Cu 等衬底)，喷雾后的样品放到区熔炉中进行区熔处理，最后在特定
气氛下进行烧结。

该法需要特殊的喷雾装置，使其成本较其他非真空工艺高，并且所制备的
10 薄膜表面一般较粗糙，膜中存在缺陷。目前利用此法所制备的高温超导薄膜还
难以实用化。

(3) 金属有机物沉积法

金属有机物沉积工艺 (P.C. McIntyre, Journal of Applied Physics,
71(4), 1868(1992)) 是一种从液相溶液中形成均匀薄膜的方法。一般工艺流程为
15 将醋酸盐化合物按照严格的化学计量比溶于先驱母料中，然后把该溶液溶于有
机溶剂中，把制备好的溶液通过浸涂或旋涂沉积在光滑的衬底表面上，最后在高
温下经干燥、充氧处理得到所需的材料。该工艺一般以 SrTiO_3 、 LaAlO_3 或蓝宝石
单晶为衬底材料。

该法具有沉积过程短、成本低等优点，并且易于控制最终产物成分，可在不
20 规则衬底上形膜，适合于大规模生产。但是，利用 MOD 法很难制成工业所需的
厚膜，易产生沉积物，制备的薄膜表面通常较粗糙，薄膜中存在缺陷。

(4) 电泳沉积法

电泳沉积法(L. D. Woolf etc, Applied Physics Letter, 58(5), 543(1991))
是采用电化学的方法, 利用电场将悬浮在溶液中的带电预制粉沉积在衬底表面。
它的一般工艺流程为: 将预制粉溶解在丙酮中制成悬浮体, 然后将覆银的氧化
铝平板做阴极基底, 把不锈钢丝网浸于悬浮体中制成阳极, 在悬浮体中放入添
5 加剂并加上一定的电极电压进行覆膜。

该法具有沉积速率高、操作简单等优点, 但所制备的薄膜的微观结构较差,
表面较粗糙, 薄膜中存在缺陷, 致密度很低, 其成分不易控制, 使得所达到的
临界电流密度较低, 难以满足工业应用要求。

(5) 液相外延法

10 美国专利 (US6, 008, 162) 提出液相外延法, 即在高温下将 BaO-CuO 熔融氧
化物采用顶端籽晶熔融生长法制备出性能良好的超导膜。

该法可在常压下形成薄膜, 且膜的化学计量比精确、生长速度快、结晶度
高。该法的缺点是所制备的薄膜一般微观结构较差, 表面较粗糙, 薄膜中存在
缺陷和大角晶粒间界, 并且, 需要较高的工作温度, 不仅增加了成本, 而且在
15 溶液和衬底材料之间很容易产生化学反应, 使材料的性能下降。

(6) 丝网印刷

丝网印刷方法(张其瑞, 《高温超导电性》, 浙江大学出版社, 1992)是将预制
粉和适当的粘合剂(如聚乙烯醇)充分混合, 配以溶剂, 制成具有一定流动性的
浆液, 使其通过特定形状的网筛并刷在衬底(如 ZrO₂、Al₂O₃、MgO 等)的某
20 一特定区域, 形成印刷电路, 最后烘干烧结, 形成所需的薄膜。

该工艺效率高、成本低, 但微观结构较差, 制备的薄膜表面较粗糙, 薄膜
中存在缺陷和大角晶粒间界。目前所达到的临界电流密度太低, 77K 零场条件下

只有 $100-1000\text{A}/\text{cm}^2$ 。

值得一提的是，美国专利申请公开号 (US Patent Application Publication No. 2002/0073918, June 20, 2002) 提出了一种用于获得或增强衬底双轴织构的方法，采用粒子束轰击预先形成的非单晶材料表面，在被轰击材料表面层
5 (1-100nm) 获得良好的双轴织构，作为后续外延生长薄膜的模板，采用的粒子束能量范围在 10-20000eV，初步的结果表明：与未经过改性的非晶 YSZ 材料相比，采用 300eV 的 Ar^+ 轰击，在表面层 (1-2nm) 获得了织构的成核层，随后在改性的 YSZ 表面上获得了良好 c 轴取向的 YBCO 生长。

10 发明内容

基于以上情况，本发明提出一种制作高温超导器件的粒子束表面改性方法，该方法采用载能粒子束轰击预先形成的材料表面，可减小或消除被加工表面的不规则状态和缺陷，增加表面的平整度，改变被加工物质的组织结构（如织构或内部缺陷），从而最终提高器件的超导性能。

15 本发明中所指的表面平整度包括宏观和微观两个方面，即满足大面积均匀和微观平整。

所指的材料织构是指这样一种情况，一根轴平行于由 x 轴和 y 轴所确定的平面法线 (z 轴)，一根轴平行于 x 轴和 y 轴所确定的平面内的一根轴线。形成所谓的“双轴织构”。

20 本发明中指出的粒子束轰击以后形成的体材料结构，是指为了达到预期的超导性能，而设计实现的结构。实际材料的改性层可以是体的，也可以是表面的，或者是内部的。

粒子束轰击后形成的内部缺陷，是指为了达到一定的超导性能，如提高磁通钉扎性能，而有意引入的线形位错、点缺陷等。

本发明的特征在于：采用载能粒子束轰击预先形成的材料表面，用于增加材料表面的平整度，改变被加工材料的组织结构（织构或内部缺陷），该载能粒子束能量在 5-50000eV，入射角在 5-85 度。对于 MgO 材料所使用的粒子束的入射角是 35-85 度。对于 CeO₂ 材料所使用的粒子束的入射角是 45-85 度。对于冷轧 Ni 基片材料，所使用的粒子束的入射角在 5-85 度之间。对于 YBCO 材料所使用的粒子束的入射角是 5-85 度之间。所述的材料是下述各种金属的任何一种：Ni、NiO、Ni 合金、Cu、Cu 合金、Ag、Ag 合金、Fe、Fe 合金、Mg、Mg 合金，合金材料的纯度优于 99%，金属合金的合金组份至少是 0.01wt.%。所述的材料是下述各种半导体材料的任何一种：Si、Ge、GaAs、InP、InAs、InGaAs、CdS、GaN、InGaN、GaSb、InSb。所述的材料是下述氧化物材料中的任何一种：SrTiO₃、LaAlO₃、Y₂O₃、RuO₂、CeO₂、MgO、ZrO₂、SiO₂、Al₂O₃、钇稳定氧化锆（YSZ）。所述的材料是下述超导材料中的任何一种：YBa₂Cu₃O_{7- δ} （0 < δ < 0.5）、REZ₂Cu₃O_{7- δ} （RE 是稀土元素，Z 是碱性稀土元素，0 < δ < 0.5）、Bi-Sr-Ca-Cu-O，Tl-Ba-Ca-Cu-O。材料的改性是体的、或表面的、或内部的。所述材料的表面是单晶的、非晶的，或者是多晶结构。所述材料表面可以是抛光过的，也可以是未经抛光的。所述的材料是超导器件制作过程中预先形成的基底、或过渡层、或超导层，或者是基底、过渡层和超导层这三者的任意组合。所述的粒子束是等离子体，或离子束，或含有 O₂ 和 Ar、或 N₂ 和 O₂、或 H₂ 和 Ar 的荷电离子的离子束流中的任何一种离子束流。所述的载能粒子束能量是 5-50000eV。有时，对所述的材料进行粒子束轰击后，要对所得样品进行退火处理，退火温度在 100-1500 度之间。所述

的金属合金的合金组分，在优先情况下，至少为 0.1wt%。

这种新的离子表面改性方法。通过选择适当的工艺条件，利用离子轰击材料表面，改善其表面组织结构，使材料的表面平整，致密度高，同时形成所需的体材料结构，对于后续外延膜的生长提供一个相对“完美”的模板。本发明具有以下优点：工艺简单、易于操作，而且对材料的表面平整度和结构有很大的改变。

附图说明

图 1 是利用离子束溅射方法对薄膜进行表面改性的装置示意图；

10 图 2 是利用等离子体溅射方法对薄膜进行表面改性的装置示意图；

图 3 是一种高温超导覆膜导体的截面示意图；

图 4 是冷轧 Ni 带的典型 x 射线 $\theta-2\theta$ 衍射曲线，其中 θ 为某个晶面的布拉格衍射角，Intensity 表示 x 射线衍射强度；

图 5 是经过离子束轰击以后 Ni 片的典型 x 射线 $\theta-2\theta$ 衍射曲线；

15 图 6 是经过离子束轰击以后 Ni 片的典型 x 射线摇摆曲线；

图 7 是 Ni 片经过离子束沿不同入射角轰击以后 (200) 衍射峰的全高半宽 (FWHM) 变化；

图 8(a) 是采用 TFA-MOD 工艺制备的 c 轴取向的 YBCO 薄膜的扫描电子显微镜表面形貌；

20 图 8(b) 是经过 ISM 轰击处理后的 YBCO 薄膜的扫描电子显微镜表面形貌；

图 8(c) 是经过 ISM 轰击之后再经退火处理后的 YBCO 薄膜的扫描电子显微镜表面形貌；

图 9 是图 8 的三个样品的 XRD 图谱;

图 10 是图 8 的三个样品的采用标准四探针法得出的电阻率-温度关系曲线;

图 11 是图 8 的三个样品的卢瑟福背散射/沟道谱分析。

5 具体实施方式

本发明中指出的粒子束轰击以后形成的体材料结构,是指为了达到预期的超导性能,而设计实现的结构。实际材料的改性层可以是体的,也可以是表面的,或者是内部的。

粒子束轰击后形成的内部缺陷,是指为了达到一定的超导性能,如提高磁通钉扎性能,而有意引入的线形位错、点缺陷等。

本发明的特征在于:采用载能粒子束轰击预先形成的材料表面,用于增加材料表面的平整度,改变被加工材料的组织结构(织构或内部缺陷),该载能粒子束能量在 5-50000eV,入射角在 5-85 度。对于 MgO 材料所使用的粒子束的入射角是 35-85 度。对于 CeO₂材料所使用的粒子束的入射角是 45-85 度。对于冷轧 Ni 基片材料,所使用的粒子束的入射角在 5-85 度之间。对于 YBCO 材料所使用的粒子束的入射角是 5-85 度之间。所述的材料是下述各种金属的任何一种: Ni、NiO、Ni 合金、Cu、Cu 合金、Ag、Ag 合金、Fe、Fe 合金、Mg、Mg 合金,合金材料的纯度优于 99%,金属合金的合金组份至少是 0.01wt.%。所述的材料是下述各种半导体材料的任何一种: Si、Ge、GaAs、InP、InAs、InGaAs、CdS、GaN、InGaN、GaSb、InSb。所述的材料是下述氧化物材料中的任何一种: SrTiO₃、LaAlO₃、Y₂O₃、RuO₂、CeO₂、MgO、ZrO₂、SiO₂、Al₂O₃、钇稳定氧化锆(YSZ)。所述

的材料是下述超导材料中的任何一种： $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($0 < \delta < 0.5$)、 $\text{REZ}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (RE 是稀土元素，Z 是碱性稀土元素， $0 < \delta < 0.5$)、 Bi-Sr-Ca-Cu-O 、 Tl-Ba-Ca-Cu-O 。材料的改性是体的、或表面的、或内部的。所述材料的表面是单晶的、非晶的，或者是多晶结构。所述材料表面可以是抛光过的，也可以是未经抛光的。所述

5 的材料是超导器件制作过程中预先形成的基底、或过渡层、或超导层，或者是基底、过渡层和超导层这三者的任意组合。所述的粒子束是等离子体，或离子束，或含有 O_2 和 Ar、或 N_2 和 O_2 、或 H_2 和 Ar 的荷电离子的离子束流中的任何一种离子束流。所述的载能粒子束能量是 5-50000eV。有时，对所述的材料进行粒子束轰击后，要对所得样品进行退火处理，退火温度在 100-1500 度之间。所述

10 的金属合金的合金组分，在优先情况下，至少为 0.1wt%。

这种新的离子表面改性方法，通过选择适当的工艺条件，利用离子轰击材料表面，改善其表面组织结构，使材料的表面平整，致密度高，同时形成所需的体材料结构，对于后续外延膜的生长提供一个相对“完美”的模板。本发明具有以下优点：工艺简单、易于操作，而且对材料的表面平整度和结构有很大的

15 改变。

实施例 1

利用离子束轰击对冷轧 Ni 基片进行离子表面改性

反应室的装置示意图如图 1，其中 1 为轰击离子源，2 为样品，是清洁的轧制 Ni 基片，3 为样品架。反应室的本底气压为 $6 \times 10^{-4} \text{Pa}$ ，

20 实验中冷轧 Ni 基片的厚度在 75-120 μm ，采用 1200 eV, 60mA 的 Ar^+ 离子束沿不同入射角轰击。结果表明：离子束轰击获得了 (100) 择优取向的双轴织构 Ni 基片。

图 4 给出的是冷轧 Ni 带的典型 x 射线 $\theta-2\theta$ 衍射曲线,可以看出晶粒的随机取向,既有 (200) 衍射峰,也有 (111) 和 (220) 衍射峰。

图 5 给出的是 Ni 片经过离子束沿 45° 入射角轰击以后的 x 射线 $\theta-2\theta$ 衍射曲线,可以看出此时 Ni 片已经变成了沿 (100) 择优取向的双轴织构。

5 图 6 给出的是图 5 样品的 x 射线摇摆曲线,可以看出 Ni 片的面间取向优于 5.9° 。

图 7 给出的是 Ni 片经过离子束沿不同入射角轰击以后 (200) 衍射峰的全高半宽 (FWHM) 变化,显示出轰击效果的离子束沟道效应。

实施例 2

10 用等离子体溅射法对 LaAlO_3 薄膜进行离子表面改性

在清洁的具有双轴织构的 Ni 带上用非真空工艺的方法沉积出具有双轴织构的 LaAlO_3 缓冲层膜,将这样制得的样品放入具有高真空的反应室中,进行等离子体溅射,其反应室的装置示意图如图 2,其中 4 为样品,5 为样品架,6 为电极,7 为真空腔壁,反应室的本底真空为 10^{-3} – 10^{-4} Pa,在电极两端加上 400–600V
15 的电压,然后冲入氩气并辉光,等离子体的功率在 13.65MHz 时为 75W,辉光的时间为 1min。在经过改性的薄膜 LaAlO_3 上生长 YBCO 薄膜,并且在其上加上钝化层和保护层,获得的高温超导覆膜导体的截面示意图如图 3,其中 8 为具有双轴织构的 Ni 衬底,9 为 LaAlO_3 缓冲层,10 为离子改性后的表面层,11 为 YBCO 薄膜,12 为钝化层,13 为保护层,该导体具有较高的超导性能。

20 实施例 3

利用离子束轰击对 YBCO 薄膜进行离子表面改性

反应室的装置示意图如图 1,其中 1 为轰击离子源,2 为样品,是清洁的 YBCO

薄膜，3 为样品架。反应室的本底气压为 6×10^{-4} Pa，用 60mA、450eV 的 Ar^+ 离子束以 5-85 度入射角轰击，系统的同步摇摆实现离子束在平台的机械扫描。结果表明，离子束溅射提高了 YBCO 块材表面的平整度和致密度，减少了表面裂纹。

虽然这儿讲到的只是一束粒子束，可实际的加工工艺中可能同时包含两束或者多数粒子束同时轰击材料表面。例如，为了同时获得被加工材料的表面平整度和双轴织构，可以采用束流之间合适的配置来达到。另外，在实际的加工工艺中，离子束流相对于被轰击物质可以相对运动，从而实现物质表面的“扫描” (Scan)，这可以通过离子源或者被轰击物质的运动来完成。

当粒子束轰击的同时，整个结构的温度需要保持在一定的范围。温度范围的优选原则是，当粒子束轰击的同时，不至于由于温度效应引起期望结构的改变。更优选的原则是，在粒子束轰击的同时，所选温度足以通过热退火消除结构缺陷。

另外，当粒子束轰击的同时，要根据实际的需要选择适当的环境气氛和系统压力。例如，当用离子束轰击 YBCO 薄膜表面时，氧原子被择优溅射，则应该在系统中通入一定氧分压的气体，以便补充溅射掉氧原子而留下的氧空位。

本发明还包括下列步骤，如果粒子束轰击以后的材料表面达不到预期的材料织构，或者达不到预期的超导性能，有时对进行粒子束轰击以后的样品进行退火处理，退火温度范围在 100-1500℃。

实施例 4

低能离子束轰击 (ISM) YBCO 表面进行结构改性

如前所述，采用化学溶胶-凝胶工艺的一个最大问题是薄膜微观结构较差，制备的薄膜表面较粗糙，薄膜中常存在孔洞、微裂纹缺陷和大角晶粒间界。为

了解决这个问题，我们尝试对采用化学溶胶-凝胶工艺(TFA-MOD)制备的 YBCO 薄膜进行微观结构改性，以期获得平整无缺陷的高性能 YBCO 超导薄膜，这对于实际的应用具有重要的意义。研究内容包括 ISM 以及后退火处理对于 TFA-MOD 方法制备的 YBCO 薄膜结构和性能的影响，和对于改性前后的薄膜进行了结构和电学性能表征。

图 8 给出了不同样品的典型扫描电子显微镜表面形貌。图 8 (a) 是初始 TFA-MOD 薄膜，图 8 (b) 是经过 ISM 处理后的薄膜，图 8 (c) 是经过 ISM 和后退火处理以后的薄膜。从图 8(a)中可以看出，采用 TFA-MOD 工艺制备的 c 轴取向 YBCO 薄膜中含有很多的孔洞和微裂纹，这无疑会对薄膜的超导性能产生影响。从图 8(b)中可以看到，经过 ISM 轰击处理后，薄膜的孔洞和微裂纹不见了，呈现出倾斜的圆锥体形貌特征。而从图 8(c)可以看到，经过 ISM 之后的退火处理，得到了致密的，无裂纹的平整 YBCO 表面。在不经过 ISM 处理直接退火的样品中没有发现同样的结构和形貌转变，说明了 ISM 工艺在消除 TFA-MOD YBCO 薄膜微观缺陷方面的独特作用。

图 9 给出的是图 8 的三个样品的 XRD 图谱，都显示出 (001) 方向的 YBCO 衍射峰，表明薄膜是高度 c 轴取向的，而且在 ISM 和随后的热退火处理过程中没有新的杂质相生成。另外，YBCO 的衍射峰已经标定在 (a) 中，未标定的峰来自 LaAlO_3 衬底。

图 10 给出了图 8 的三个样品的采用标准四探针法得出的电阻率-温度关系曲线。从图中可以看出，在所有情况下，样品的超导转变温度（中点值）都接近 90K。尤其是样品 A 和 C 表现出几乎一致的转变温度 (90.8K)，而样品 B 却降到了 89.4K。另外样品 C 显示出最低的室温电阻率数值，并且其比值 $R(300\text{K})$

/ $R(100K) \approx 3$, 这是具有良好超导性能的 YBCO 样品的典型特征, 可是在其转变处却出现了两个拐点, 说明在薄膜内部存在微观的无序区域。

图 11 给出了图 8 的三个样品的卢瑟福背散射/沟道谱分析。分析表明三个样品并没有明显的成分改变。更为重要的是, x_{min} 的数值从 A 样品的 37% 减小到了 B 样品的 13%, 说明通过适当的离子束轰击薄膜的内部排列有序度从 63% 增加到了 87%。然而, 通过后退火处理, x_{min} 的数值又增加到了 32%, 说明由于采取了不适当的退火工艺, 薄膜的有序度有重新降低, 这有可能就是图 10 中超导转变时出现两个拐点的原因。

权 利 要 求

- 1、一种制作高温超导器件的表面改性方法, 其特征在于: 采用载能粒子束轰击预先形成的材料表面, 用于增加材料表面的平整度, 改变被加工材料的组织结构或内部缺陷, 其中该载能粒子束能量在 5-50000eV, 入射角在 5-85 度。
- 2、根据权利要求 1 所述的制作高温超导器件的表面改性方法, 其特征在于: 对于 MgO 材料所使用的粒子束的入射角是 35-85 度。
- 3、根据权利要求 1 所述的制作高温超导器件的表面改性方法, 其特征在于: 对于 CeO₂ 材料所使用的粒子束的入射角是 45-85 度。
- 4、根据权利要求 1 所述的制作高温超导器件的表面改性方法, 其特征在于: 对于冷轧 Ni 基片材料, 所使用的粒子束的入射角在 10-80 度之间。
- 5、根据权利要求 1 所述的制作高温超导器件的表面改性方法, 其特征在于: 对于 YBCO 材料所使用的粒子束的入射角是 5-85 度之间。
- 6、根据权利要求 1 所述的制作高温超导器件的表面改性方法, 其特征在于: 所述的材料是下述各种金属的任何一种: Ni、NiO、Ni 合金、Cu、Cu 合金、Ag、Ag 合金、Fe、Fe 合金、Mg、Mg 合金, 合金材料的纯度优于 99%, 金属合金的合金组份至少是 0.01wt.%。
- 7、根据权利要求 1 所述的制作高温超导器件的表面改性方法, 其特征在于: 所述的材料是下述各种半导体材料的任何一种: Si、Ge、GaAs、InP、InAs、InGaAs、CdS、GaN、InGaN、GaSb、InSb。
- 8、根据权利要求 1 所述的制作高温超导器件的表面改性方法, 其特征在于: 所述的材料是下述氧化物材料中的任何一种: SrTiO₃、LaAlO₃、Y₂O₃、RuO₂、CeO₂、

MgO、ZrO₂、SiO₂、Al₂O₃、钇稳定氧化锆 (YSZ)。

9、根据权利要求 1 所述的制作高温超导器件的表面改性方法，其特征在于：所述的材料是下述超导材料中的任何一种：YBa₂Cu₃O_{7- δ} ($0 < \delta < 0.5$)、REZ₂Cu₃O_{7- δ} (RE 是稀土元素，Z 是碱性稀土元素， $0 < \delta < 0.5$)、Bi-Sr-Ca-Cu-O，Tl-Ba-Ca-Cu-O。

5 10、根据权利要求 1 所述的制作高温超导器件的表面改性方法，其特征在于：材料的改性是体的、或表面的、或内部的。

11、根据权利要求 1 所述的制作高温超导器件的表面改性方法，其特征在于：所述材料的表面是单晶的、非晶的，或者是多晶结构。

12、根据权利要求 1 所述的制作高温超导器件的表面改性方法，其特征在于：
10 所述材料表面可以是抛光过的，也可以是未经抛光的。

13、根据权利要求 1 所述的制作高温超导器件的表面改性方法，其特征在于：所述的材料是超导器件制作过程中预先形成的基底、或过渡层、或超导层，或者是基底、过渡层和超导层这三者的任意组合。

14、根据权利要求 1 所述的制作高温超导器件的表面改性方法，其特征在于：
15 所述的粒子束是等离子体，或离子束，或含有 O₂ 和 Ar、或 N₂ 和 O₂、或 H₂ 和 Ar 的荷电离子的离子束流中的任何一种离子束流。

15、根据权利要求 1 所述的制作高温超导器件的表面改性方法，其特征在于：有时，对所述的材料进行粒子束轰击后，要对所得样品进行退火处理，退火温度在 100-1500 度之间。

20 16、根据权利要求 1 所述的制作高温超导器件的表面改性方法，其特征在于：所述的金属合金的合金组分，在优先情况下，至少为 0.1wt%。

17. 一种高温超导器件，包括一个基底，其特征在于：还包括一个在基底上生成

的高温超导薄膜, 该高温超导薄膜经载能粒子束轰击后呈倾斜的圆锥体形貌特征, 其中该载能粒子束能量在 5-50000eV, 入射角在 5-85 度。

18. 根据权利要求 17 所述的高温超导器件, 其特征在于: 所述的高温超导薄膜经载能粒子束轰击后可进行退火处理, 退火温度在 100-1500 度之间。

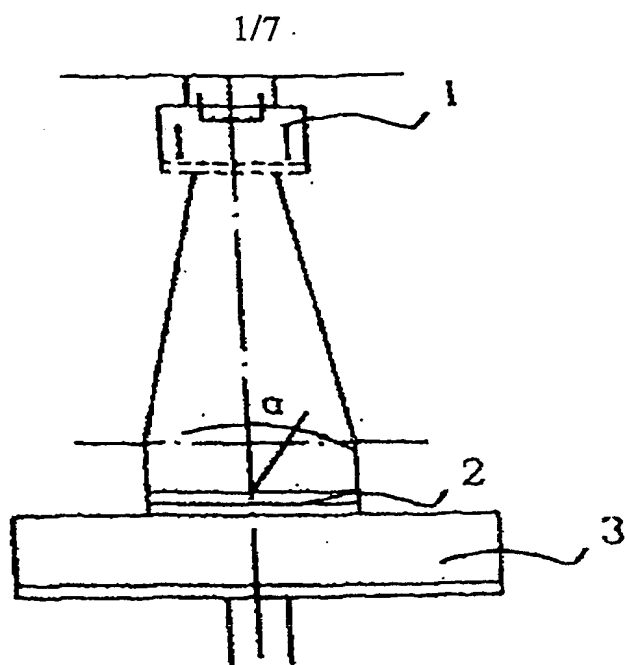


图 1

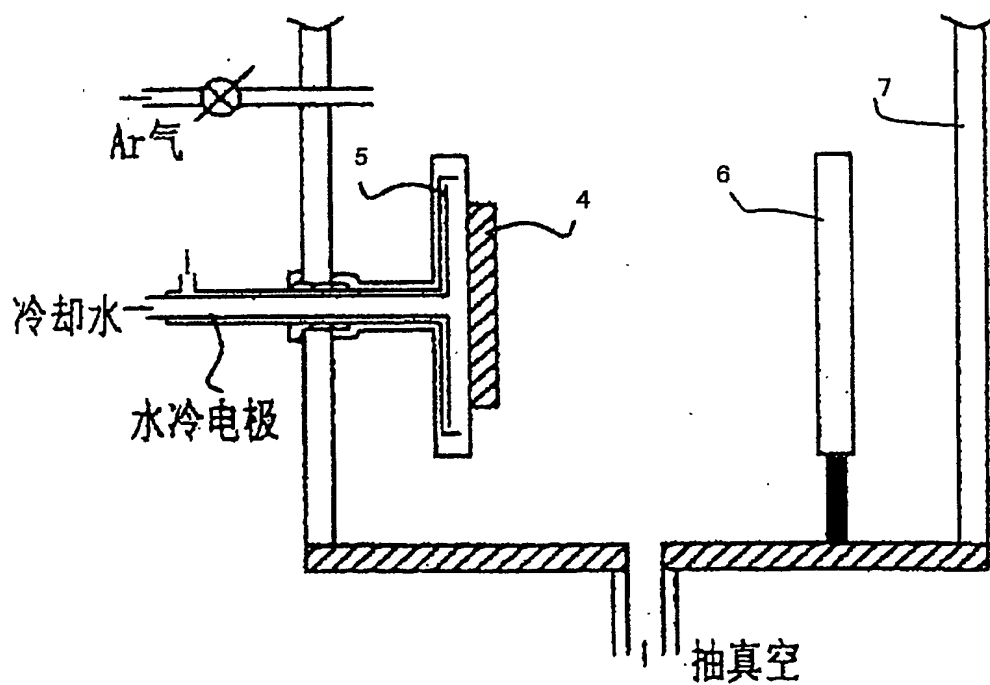


图 2

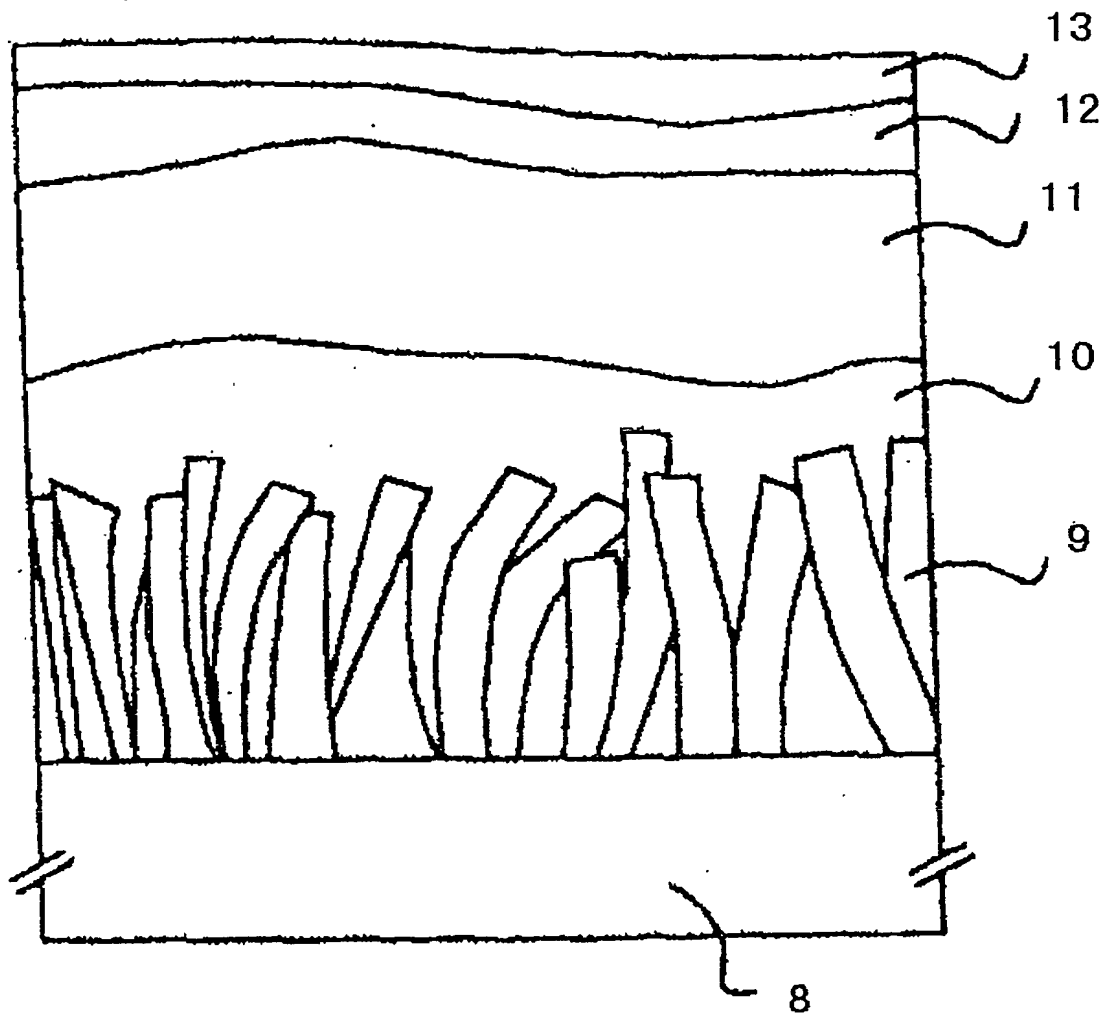


图 3

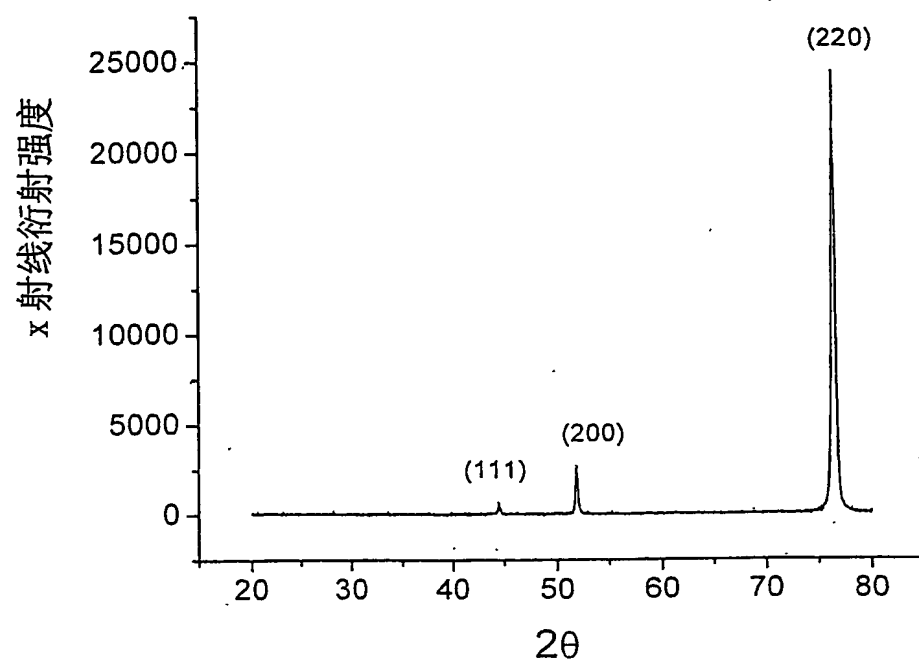


图 4

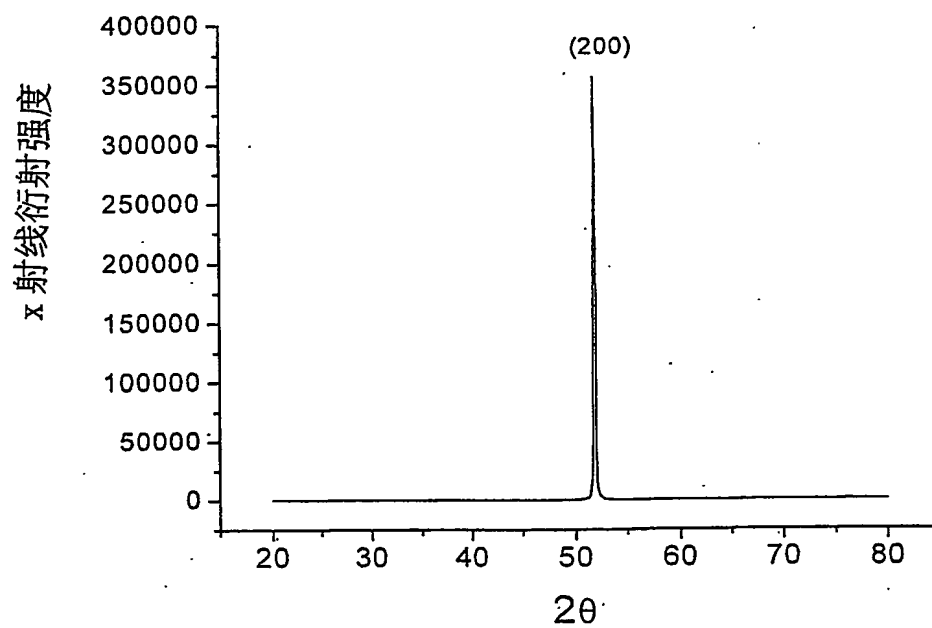


图 5

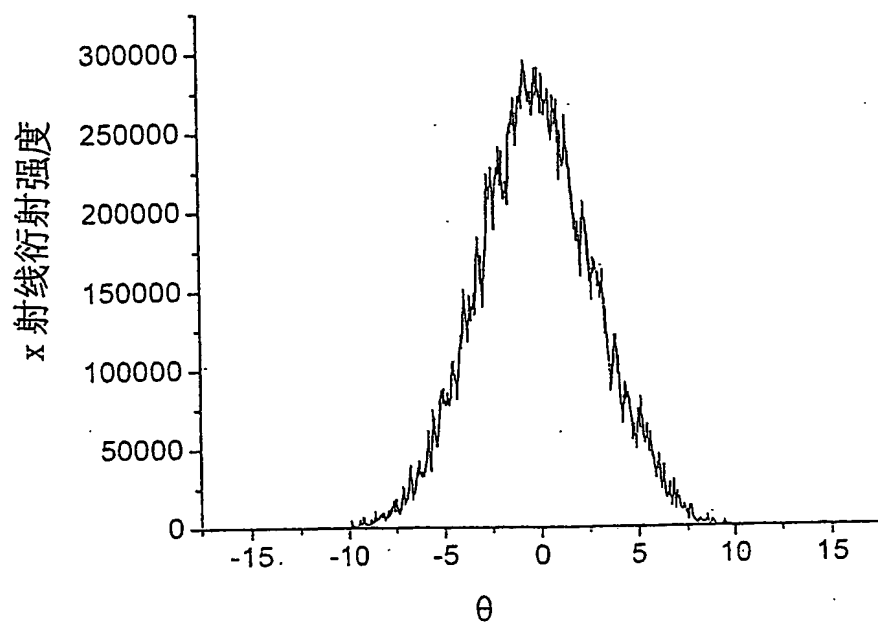


图 6

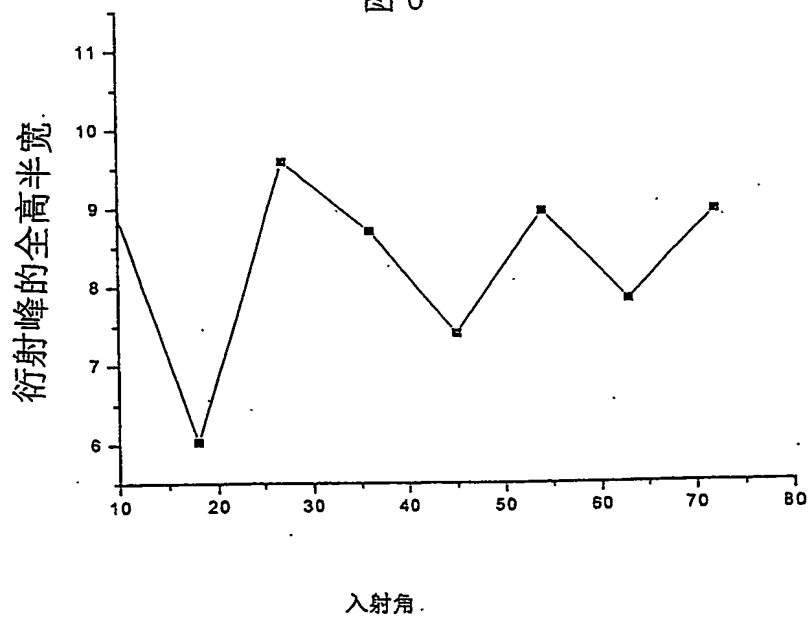


图 7

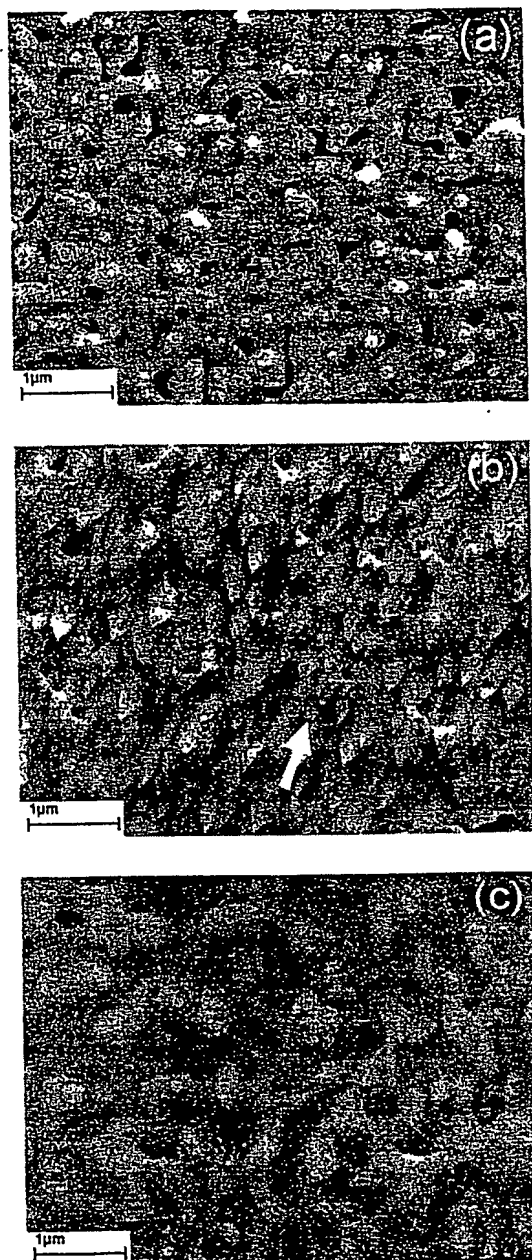


图 8

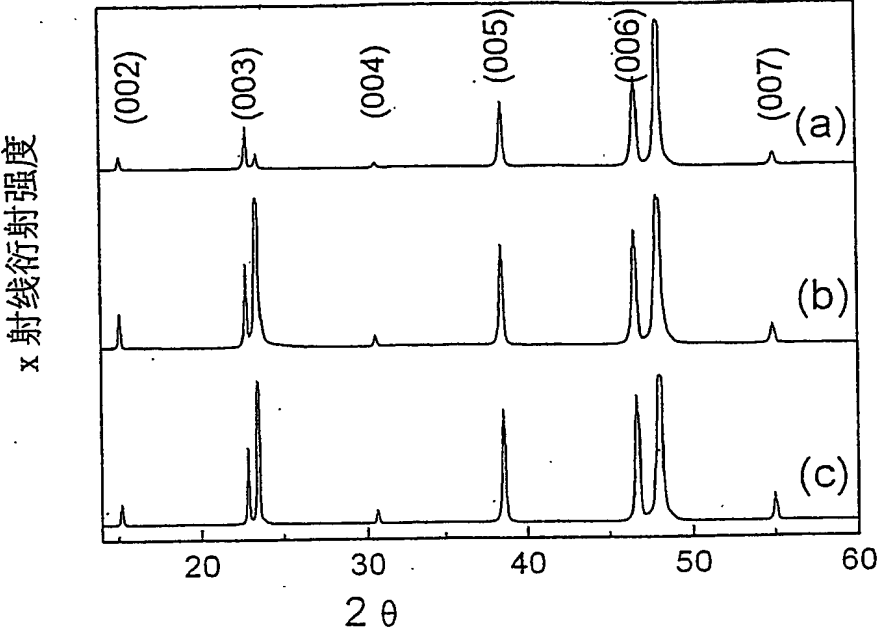


图 9

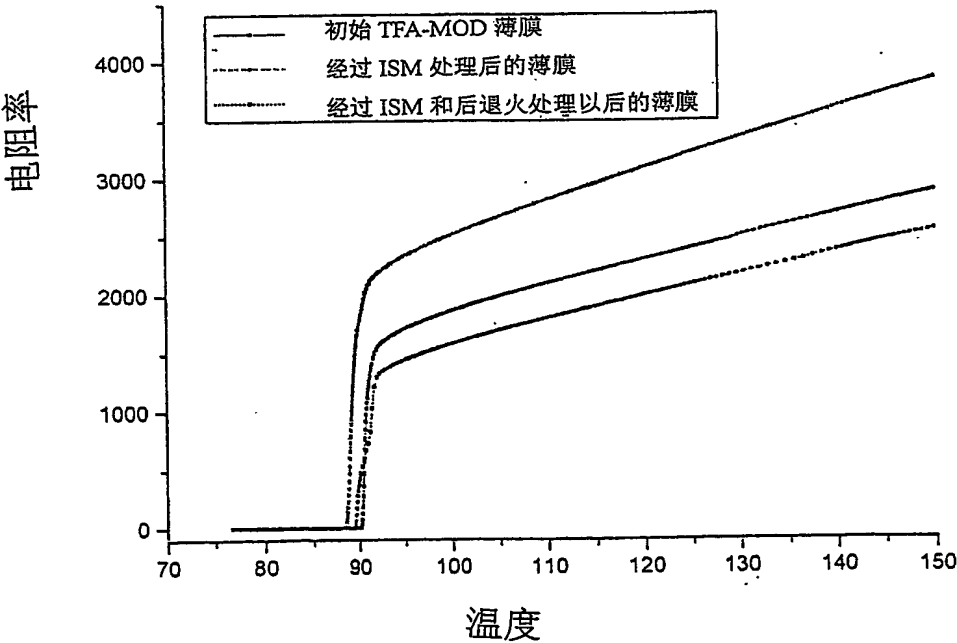


图 10

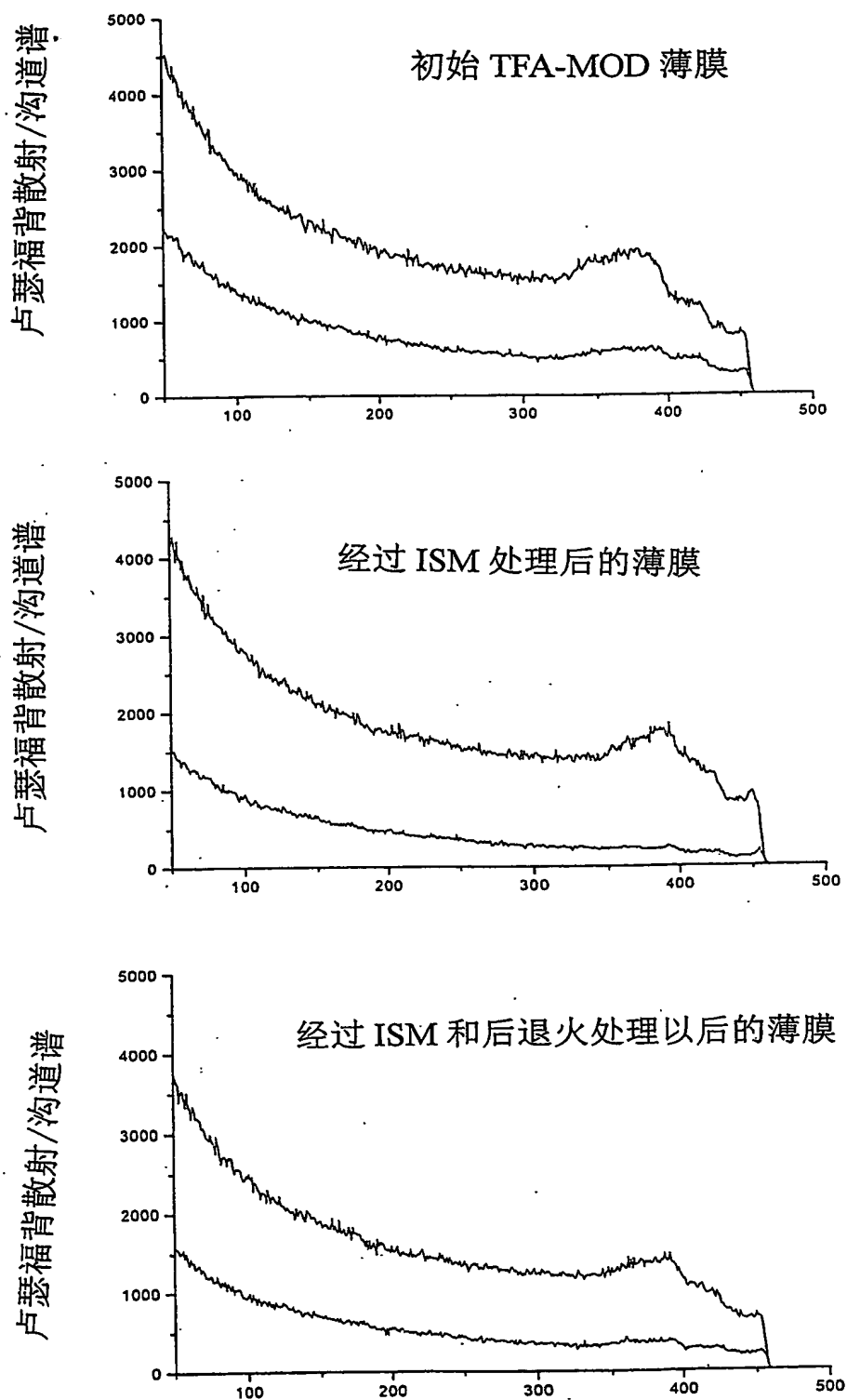


图 11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN03/00594

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC⁷ H01L39/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC⁷ H01L39/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

CNPAT

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPODOC, WPI, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	US6251835B1, 26.June 2001(26.06.2001), column 3line5 -column 6line 34	1、5、9-15、17、18 2-4、6-8、16
A	CN1171635A, 28.January 1998(28.01.98), the whole document	1-18
A	"Ion beam thinning and polishing of YBa ₂ Cu ₃ O ₇ films" by Hebard et al., 1989 American Institute of Physics; Appl. Phys. Lett. 55(18) Oct. 30, 1989; pp. 1915-1917.; the whole document	1-18

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim (S) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search

1. September 2003(01.09.03)

Date of mailing of the international search report

11 SEP 2003 (11.09.03)

Name and mailing address of the ISA/CN
6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District,
100088 Beijing, China
Facsimile No. 86-10-62019451

Authorized officer

Zhang Li

Telephone No. 86-10-62093812



INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members


International application No.
PCT/CN03/00594

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family Member(s)	Publication data
US6251835B1	26.06. 01	US2002006877A	17.01. 02
CN1171635A	28.01. 98	EP0791968A	27.08. 97
		US5688383A	18.11. 97
		JP10022536A	23.01. 98

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN03/00594

A. 主题的分类		
IPC ⁷ H01L39/00		
按照国际专利分类表(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类		
B. 检索领域		
检索的最低限度文献(标明分类体系和分类号)		
IPC ⁷ H01L39/00		
包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献		
中国专利数据库		
在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称和, 如果实际可行的, 使用的检索词)		
EPODOC, WPI, PAJ		
C. 相关文件		
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求编号
X	US6251835B1, 26.6 月 2001(26.06.2001), 第 3 栏第 5 行至第 6 栏第 34 行	1、5、9-15、17、18
A		2-4、6-8、16
A	CN1171635A, 28.1 月 1998(28.01.98), 全文	1-18
A	Appl. Phys. Lett., 第 55 卷, 第 18 期, 1989 年 10 月 30 日出版, (1989 American Institute of Physics), Hebard 等 "Ion beam thinning and polishing of YBa ₂ Cu ₃ O ₇ films", 第 1915-1917 页, 全文	1-18
<input type="checkbox"/> 其余文件在 C 栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。		
* 引用文件的专用类型: "A" 明确叙述了被认为不是特别相关的一般现有技术的文件 "E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先的申请或专利 "L" 可能引起对优先权要求的怀疑的文件, 为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 "O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 "P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 "T" 在申请日或优先权日之后公布的在后文件, 它与申请不相抵触, 但是引用它是为了理解构成发明基础的理论或原理 "X" 特别相关的文件, 仅仅考虑该文件, 权利要求所记载的发明就不能认为是新颖的或不能认为是具有创造性 "Y" 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 权利要求记载的发明不具有创造性 "&" 同族专利成员的文件		
国际检索实际完成的日期 1.9 月 2003(01.9.03)		国际检索报告邮寄日期 11. 9月 2003 (1 1. 0 9.03)
国际检索单位名称和邮寄地址 ISA/CN 中国北京市海淀区西土城路 6 号(100088) 传真号: 86-10-62019451		授权官员 张莉  电话号码: 86-10-62093812

国际检索报告
关于同族专利成员的情报

国际申请号
PCT/CN03/00594

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利成员	公布日期
US6251835B1	26.06.01	US2002006877A	17.01. 02
CN1171635A	28.01. 98	EP0791968A	27.08. 97
		US5688383A	18.11. 97
		JP10022536A	23.01. 98